

28/5/18

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI
(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

004256674

WPI Acc No: 1985-083552/*198514*

XRAM Acc No: C85-036333

XRPX Acc No: N85-062434

Colour image forming method - using 1H-pyrazolo (1,5-b)tetrazole as magenta coupler

Patent Assignee: FUJI PHOTO FILM CO LTD (FUJF)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
<u>JP 60033552</u>	A	19850220	JP 83142801	A	19830804	198514 B
JP 91065529	B	19911014	JP 83142801	A	19830804	199145

Priority Applications (No Type Date): JP 83142801 A 19830804

Patent Details:

Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes

JP 60033552 A 24

Abstract (Basic): JP 60033552 A

Method comprises reacting 1H-pyrazolo(1,5-d) -tetrazole of formula (I), which functions as magneta coupler, with oxidn. product of aromatic prim. amine developer, the aromatic primary amine developer being oxidised by silver halide: (X is H or gp, capable of being eliminated by coupling, and R1 is H or substit. gp., or (I) may form dimer or other polymerised cpd. through R1 or X).

R1 include halogen, alkyl, aryl, heterocycl, cyano, alkoxy, aryloxy, heteroxy, acyloxy, carbamoyloxy, silyloxy, sulphonyloxy, acylamino, anilino, ureido imido, sulphamoylamino, carbamoylamino, alkylthio, arylthio, heterocyclthio, alkoxy carbonylamino, aryloxycarbonylamino, sulphonamido, carbamoyl, acyl, sulfamoyl, sulphonyl, sulphinyl, alkoxy carbonyl and aryloxycarbonyl.

ADVANTAGE - (I) can produce colour images of excellent colour reproducibility (because there is no side absorption in vicinity of 430 nm), high maximum density and excellent fastness with high colour-forming speed. (I) can be produced with ease.

Title Terms: COLOUR; IMAGE; FORMING; METHOD; PYRAZOLO; TETRAZOLE;

MAGENTA;

COUPLE

Derwent Class: E23; G06; P83

International Patent Class (Additional): C07D-487/04; C07D-519/00;
G03C-007/38

File Segment: CPI; EngPI

⑱ 公開特許公報 (A) 昭60-33552

⑲ Int.Cl. ¹ G 03 C 7/38 // C 07 D 487/04 519/00	識別記号 136	序内整理番号 7265-2H 8115-4C 8214-4C	⑳ 公開 昭和60年(1985)2月20日 審査請求 未請求 発明の数 1 (全 24 頁)
---	-------------	---	---

⑳ 発明の名称 カラー画像形成方法

㉑ 特願 昭58-142801

㉒ 出願 昭58(1983)8月4日

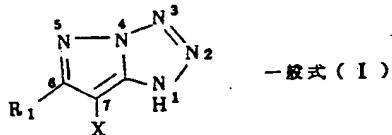
㉓ 発明者 川岸俊雄 南足柄市中沼210番地 富士写真フィルム株式会社内
 ㉔ 発明者 佐藤忠久 南足柄市中沼210番地 富士写真フィルム株式会社内
 ㉕ 発明者 古館信生 南足柄市中沼210番地 富士写真フィルム株式会社内
 ㉖ 出願人 富士写真フィルム株式会社 南足柄市中沼210番地

明細書

1 発明の名称 カラー画像形成方法

2 特許請求の範囲

下記一般式(I)で表わされるカプラーを芳香族一級アミン現像主薬の酸化生成物と反応させることを特徴とするハロゲン化銀を使用するカラー画像形成方法。



但し、Xは水素原子またはカップリング離脱基を表わし、R₁は水素原子、または置換基を表わす。また、R₁またはXで2量体以上の多量体を形成してもよい。

3 発明の詳細な説明

本発明は、ハロゲン化銀によつて酸化された芳香族一級アミンの酸化生成物とカップリング反応して新規なマゼンタ色画像を形成する画像形成法

に関する。さらに詳しくは新規なマゼンタカプラーであるN-ヒーバラゾロ[1,5-ジ]テトラゾールを使用する画像形成法に関する。

陽光されたハロゲン化銀を酸化剤として、酸化された芳香族一級アミン系カラー現像主薬とカプラーが反応して、インドフェノール、インドアリジン、インダミン、ナゾメチン、フェノキサジン、フェナジン及びそれに類する色素ができ、色画像が形成されることは良く知られている。

これらのうち、マゼンタ色画像を形成するためにはオーピラゾロン、シアノアセトフェノン、インダゾロン、ピラゾロベンズイミダゾール、ピラゾロトリアゾール系カプラーが使われる。

従来、マゼンタ色画像形成カプラーとして広く実用に供され、研究が進められていたのはほとんどオーピラゾロン類であつた。オーピラゾロン系カプラーから形成される色素は熱、光に対する堅牢性に優れているが、430 nm付近に黄色成分を有する不要吸収が存在していて色にどりの原因となつている事が知られていた。

この黄色成分を減少させるマゼンタ色画像形成骨核として英國特許1047,612号に記載されるピラゾロベンズイミダゾール骨核、米國特許3770,447号に記載されるインダゾロン骨核、また米國特許3,725,067号に記載されるピラゾロトリアゾール骨核が提案されている。

しかしながらこれらの特許に記載されているマゼンタカプラーは、ゼラテンのような親水性保護コロイド中に分散されたかたちで、ハロゲン化銀乳剤に混合するとき、不満足の色画像しか与えなかつたり、高沸点有機溶媒への溶解性が低かつたり、合成的に困難であつたり、普通の現像液では比較的ひくいカップリング活性しか有さなかつたりして未だ不満足のものである。

本発明の発明者は、オーピラゾロン系カプラーの色相上最大の欠点である430 nm付近の副吸収を示さない新しいタイプのマゼンタ色画像カプラーを種々探索した結果、短波長側に副吸収を示めなく、色像の堅牢性の高く、合成的にも容易な一連のカプラー群に到達した。したがつて本発

- 3 -

を形成してもよい。

本発明のカラー画像形成方法において好ましいのは一般式(I)であらわされるカプラーを含むハロゲン化銀感光材料を利用する場合である。

一般式(I)において多量体とは1分子中に2つ以上の一般式(I)であらわされる基を有しているものを意味し、ビス体やポリマー-カプラーもこの中に含まれる。ここでポリマー-カプラーは一般式(I)であらわされる部分を有する单量体(好ましくはビニル基を有するもの、以下ビニル单量体という)のみからなるホモポリマーでもよいし、芳香族一級アミン現像薬の酸化生成物とカップリングしない非発色性エチレン酸单量体とともにコポリマーを作つてもよい。

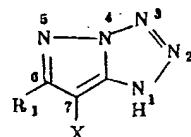
ポリマー-カプラーの分子量は5000以上が適当であり、10000以上ならなお好ましく、45000以上であれば特に好ましい。

本発明のカプラーは感光材料へ添加してもよいし、発色現像浴に添加して用いてもよい。感光材料への添加量はハロゲン化銀1モル当り 2×10^{-3}

明の目的は、色再現上優れ、発色速度、最大発色濃度に優れ、合成的にも優れ、カップリング活性位に離脱基を導入することによつて、いわゆる2当量化でき、使用銀量も削減できる新規なマゼンタ色画像形成カプラーを提供し、これらのカプラーを使用したマゼンタ色画像形成法を提供することにある。

前記の目的は、

下記一般式(I)で表わされるカプラーを芳香族一級アミン現像主薬の酸化生成物と反応させることを特徴とするハロゲン化銀を使用するカラー画像形成方法により達成された。



一般式(I)

但し、式中、Xは水素原子またはカップリング離脱基を表わし、R₁は水素原子または置換基を表わす。またR₁またはXで2量体以上の多量体

- 4 -

モル～ 5×10^{-1} モル、好ましくは 1×10^{-2} ～ 5×10^{-1} モルであり、多量体の場合には発色部分が上記の量だけ入るようにポリマー-カプラーの添加量を調節すればよく、発色現像薬に添加して用いるときは浴 1000cc 当り、 $0.001 \sim 0.1$ モル、好ましくは $0.01 \sim 0.05$ モルが適当である。

一般式(I)において好ましくは、R₁は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、シリルオキシ基、スルホニルオキシ基、アシルアミノ基、アニリノ基、ウレトイド基、イミド基、スルフアモイルアミノ基、カルバモイルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイル基、アシル基、スルフアモイル基、スルホニル基、スルフィニル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカル

- 5 -

ルボニル基、を表わし、Xは水素原子、ハログン原子、カルボキシ基、または酸素原子、硫素原子もしくはイオウ原子を介してカツプリング位の炭素と結合する基でカツプリング離脱する基を表わす。

R₁またはXが2価の基となりビス体を形成してもよく、

また一般式(I)で表わされる部分がビニル單量体の中にあるときは、R₁は単なる結合または連結基をあらわし、これを介して一般式(I)で表わされる部分はビニル基に結合する。

さらに詳しくはR₁は水素原子、ハログン原子(例えは、塩素原子、臭素原子、等)アルキル基(例えは、メチル基、プロピル基、 β -ブチル基、トリフルオロメチル基、トリデシル基、3-(2,4-ジヒドロキシエノキシ)プロピル基、アリル基、2-ドデシルオキシエチル基、3-フエノキシプロピル基、2-ヘキシルスルホニルエチル基、シクロペンチル基、ベンジル基、等)、アリール基(例えは、フェニル基、4-ヒドロキシ基、等)。

- 7 -

アミルフェノキシ)ブチルアミド基、 α -(3- β -ブチル-4-ヒドロキシフェノキシ)ブチルアミド基、 α -(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ)デカソアミド基、等)、アニリノ基(例えはフェニルアミノ基、2-クロロアニリノ基、2-クロロ- α -テトラデカンアミドアニリノ基、2-クロロ- β -ドデシルオキシカルボニルアニリノ基、N-アセチルアニリノ基、2-クロロ- α -{ α -(3- β -ブチル-4-ヒドロキシフェノキシ)ドекサンアミド}アニリノ基、等)、ウレイド基(例えは、フェニルウレイド基、メチルウレイド基、N,Nのジブチルウレイド基、等)、イミド基(例えは、N-スクシンイミド基、3-ベンジルヒダントイニル基、4-(2-エチルヘキサノイルアミノ)フタルイミド基、等)、スルファモイルアミノ基(例えは、N,N-ジプロピルスルファモイルアミノ基、N-メチル-N-デシルスルファモイルアミノ基、等)、アルキルチオ基(例えは、メチルチオ基、オクチルチオ基、テトラデシルチオ基、2-フェ

- 9 -

ルフェニル基、2,4-ジヒドロキシエトキシ基、 α -テトラデカソアミドフェニル基、等)、ヘテロ環基(例えは、2-フリル基、2-テエニル基、2-ビリミジニル基、2-ベンゾチアゾリル基、等)、シアノ基、アルコキシ基(例えはメトキシ基、エトキシ基、2-メトキシエトキシ基、2-ドデシルオキシエトキシ基、2-メタансルホニルエトキシ基、等)、アリールオキシ基(例えは、フェノキシ基、2-メチルフェノキシ基、4-ヒドロキシエチルフェノキシ基、等)、ヘテロ環オキシ基(例えは、2-ベンズイミダゾリルオキシ基、等)、アシルオキシ基(例えは、アセトキシ基、ヘキサデカノイルオキシ基、等)、カルバモイルオキシ基(例えは、N-フエニルカルバモイルオキシ基、N-エチルカルバモイルオキシ基、等)、シリルオキシ基(例えは、トリメチルシリルオキシ基、等)、スルホニルオキシ基(例えは、ドデシルスルホニルオキシ基、等)、アシルアミノ基(例えは、アセトアミド基、ベンズアミド基、テトラデカソアミド基、 α -(2,4-ジヒドロ-

- 8 -

ノキシエチルチオ基、3-フエノキシプロピルチオ基、3-(4-ヒドロキシフェノキシ)プロピルチオ基、等)、アリールチオ基(例えは、フェニルチオ基、2-ブロキシ-3-ヒドロクチルフェニルチオ基、3-ペニタデシルフェニルチオ基、2-カルボキシフェニルチオ基、4-テトラデカソアミドフェニルチオ基、等)、ヘテロ環チオ基(例えは、2-ベンゾチアゾリルチオ基、等)、アルコキシカルボニルアミノ基(例えは、メトキシカルボニルアミノ基、テトラデシルオキシカルボニルアミノ基、等)、アリールオキシカルボニルアミノ基(例えは、フェノキシカルボニルアミノ基、2,4-ジヒドロ- β -ブチルフェノキシカルボニルアミノ基、等)、スルホンアミド基(例えは、メタансルホンアミド基、ヘキサデカソルホンアミド基、ベンゼンスルホンアミド基、 α -トルエンスルホンアミド基、オクタデカソルホンアミド基、2-メチルオキシ-3-ヒドロチルベンゼンスルホンアミド基、等)、カルバモイル基(例えは、N-エチルカルバモイル基、N,

- 10 -

N-ジブチルカルバモイル基、N-(2-ドデシルオキシエチル)カルバモイル基、N-メチル-N-ドデシルカルバモイル基、N-(3-(2,4-ジ-tert-アミルフェノキシ)プロピル)カルバモイル基、等)、アシル基(例えば、アセチル基、(2,4-ジ-tert-アミルフェノキシ)アセチル基、ベンゾイル基、等)、スルフアモイル基(例えば、N-エチルスルフアモイル基、N,N-ジプロピルスルフアモイル基、N-(2-ドデシルオキシエチル)スルフアモイル基、N-エチル-N-ドデシルスルフアモイル基、N,N-ジエチルスルフアモイル基、等)、スルホニル基(例えば、メタンスルホニル基、オクタンスルホニル基、ベンゼンスルホニル基、トルエンスルホニル基、等)、スルフィニル基(例えば、オクタノスルフィニル基、ドデシルスルフィニル基、フェニルスルフィニル基、等)、アルコキシカルボニル基(例えば、メトキシカルボニル基、ブチルオキシカルボニル基、ドデシルカルボニル基、オクタデシルカルボニル基、等)、アリールオキ

- / / -

3,4,5,6-ペンタフルオロベンズアミド基、オクタンスルホンアミド基、p-シアノフェニルウレア基、N,N-ジエチルスルフアモノイルアミノ基、N-ビペリジル基、5,5-ジメチル-2,4-ジオキソ-3-オキサソリジニル基、N-ベンジル-エトキシ-3-ヒダントイニル基、2N-1,1-ジオキソ-3(2H)-オキソ-1,2-ベンゾイソチアゾリル基、2-オキソ-1,2-ジヒドロ-1-ビリジニル基、イミダゾリル基、ピラゾリル基、3,5-ジエチル-1,2,4-トリアゾール-1-イル、5-または6-ブロモ-ベンゾトリアゾール-1-イル、5-メチル-1,2,3,4-トリアゾール-1-イル基、ベンズイミダゾリル基、3-ベンジル-1-ヒダントイニル基、N-ベンジル-3-ヘキサデシルオキシ-3-ヒダントイニル基、5-メチル-1-テトラゾリル基、4-メトキシフェニルアゾ基、4-ビパロイルアミノフェニルアゾ基、2-ヒドロキシ-4-ブロバノイルフェニルアゾ基等)イオウ原子で連結する基(例えば、フェニ

- / 3 -

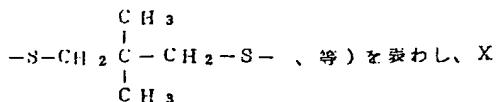
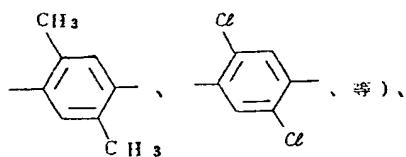
カルボニル基(例えば、フェニルオキシカルボニル基、3-ペンタデシルオキシカルボニル基、等)を表わし、Xは水素原子、ハログン原子(例えば、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等)、カルボキシ基、または酸素原子で連結する基(例えば、アセトキシ基、ブロバノイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基、2,4-ジクロロベンゾイルオキシ基、エトキシオキザロイルオキシ基、ビルビニルオキシ基、シンナモイルオキシ基、フェノキシ基、4-シアノフェノキシル基、4-メタンスルホンアミドフェノキシ基、4-メタンスルホニルフェノキシ基、α-ナフトキシ基、3-ペンタデシルフェノキシ基、ベンジルオキシカルボニルオキシ基、エトキシ基、2-シアノエトキシ基、ベンジルオキシ基、2-フェネチルオキシ基、2-フェノキシエトキシ基、5-フェニルテトラゾリルオキシ基、2-ベンゾチアゾリルオキシ基、等)、窒素原子で連結する基(例えば、ベンゼンスルホンアミド基、N-エチルトルエンスルホンアミド基、ペプタフルオロブタンアミド基、2,

- / 2 -

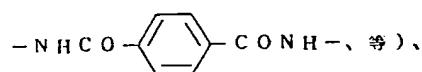
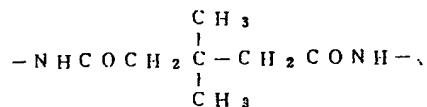
ルチオ基、2-カルボキシフェニルチオ基、2-メトキシ-2-メオクチルフェニルチオ基、4-メタンスルホニルフェニルチオ基、4-オクタノスルホンアミドフェニルチオ基、2-ブトキシフェニルチオ基、2-(2-ヘキサスルホニルエチル)-5-tert-オクチルフェニルチオ基、ベンジルチオ基、2-シアノエチルチオ基、N-エトキシカルボニルトリデシルチオ基、5-フェニル-2,3,4,5-テトラゾリルチオ基、2-ベンゾチアゾリルチオ基、2-ドデシルチオ-5-チオフェニルチオ基、2-フェニル-3-ドデシル-1,2,4-トリアゾリル-5-チオ基等)を表わす。

R₁またはXが2価の基となつてビス体を形成する場合、この2価の基をさらに詳しく述べれば、R₁は置換または無置換のアルキレン基(例えば、メチレン基、エチレン基、1,10-デシレン基、-CH₂CH₂-O-CH₂CH₂-等)、置換または無置換のフェニレン基(例えば、1,4-フェニレン基、1,3-フェニレン基、

- / 4 -



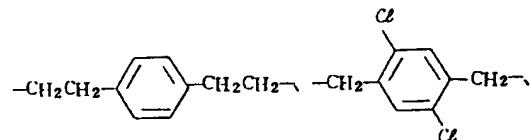
$-\text{NHC O}-\text{R}_2-\text{CONH}-$ 基 (R_2 は置換または無置換のアルキレン基またはフェニレン基を表わし、例えば $-\text{NHCOCH}_2\text{CH}_2\text{CONH}-$)、



$-\text{S}-\text{R}_2-\text{S}-$ 基 (R_2 は置換または無置換のアルキレン基を表わし、例えば $-\text{S}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{S}-$)、

- / 5 -

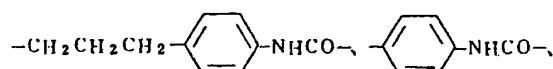
$-\text{NHC O}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{OCO}-$ およびアラルキレン基(例えば



等)から選ばれたものを組合せて成立する基を含む。

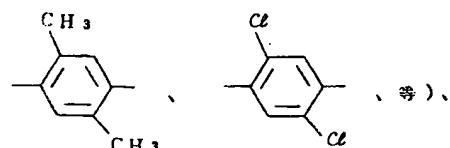
好みしい連結基としては以下のものがある。

$-\text{NHC O}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、



は前記1種の基を適当なところで2種の基にしたものを表わす。

一般式(I)であらわされるものがビニル単量体の中にある場合のR₁であらわされる連結基は、アルキレン基(置換または無置換のアルキレン基で、例えば、メチレン基、エチレン基、1,10-デシレン基、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ 等)、フェニレン基(置換または無置換のフェニレン基で、例えば、1,4-フェニレン基、1,3-フェニレン基、

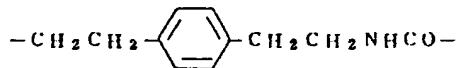


- / 6 -

$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCO}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-$ 、

$-\text{CONH}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCO}-$ 、

$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NHCO}-$ 、



なおビニル単量体中のビニル基は一般式(I)であらわされるもの以外に置換基をつてもよく、好みしい置換基は水素原子、塩素原子、または炭素数1~4個の低級アルキル基(例えばメチル基、エチル基)を表わす。

芳香族一級アミン現像薬の酸化生成物とカツプリングしない非発色性エチレン様単量体としてはアクリル酸、 α -クロロアクリル酸、 α -アルアクリル酸(例えばメタクリル酸など)およびこれらのアクリル酸類から誘導されるエステルもしくはアミド(例えばアクリルアミド、ローブチルア

- / 7 -

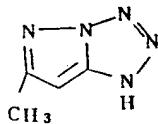
- / 8 -

クリルアミド、ヒープチルアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、メタアクリルアミド、メチルアクリレート、エチルアクリレート、n-ブロピルアクリレート、n-ブチルアクリレート、m-ブチルアクリレート、isobutylアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、n-オクチルアクリレート、ラウリルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、n-ブチルメタクリレートおよびβ-ヒドロキシメタクリレート)、メチレンジビスアクリルアミド、ビニルエステル(例えはビニルアセテート、ビニルプロピオネートおよびビニルラウレート)、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、芳香族ビニル化合物(例えはステレンおよびその誘導体、ビニルトルエン、ジビニルベンゼン、ビニルアセトフェノンおよびスルホスチレン)、イタコン酸、シトラコン酸、クロトン酸、ビニリデンクロライド、ビニルアルキルエーテル(例えはビニルエチルエーテル)、マレイン酸、無水マレイン酸、マレイン酸エステル、N-ビニル-2-ピロリドン、

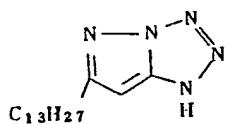
- 19 -

はない。

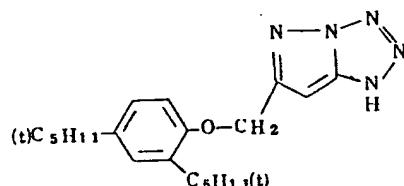
(1)



(2)



(3)



- 21 -

N-ビニルピリジン、および2-および4-ビニルピリジン等がある。ここで使用する非発色性エチレン様不飽和单量体は2種以上を一緒に使用することもできる。例えはヒープチルアクリレートとメチルアクリレート、ステレンとメタクリル酸、メタクリル酸とアクリルアミド、メチルアクリレートとジアセトンアクリルアミド等である。

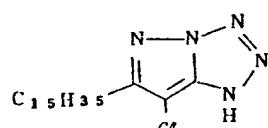
ポリマー・カラーカプラー分野で周知の如く、固体水不溶性单量体カプラーと共に重合させるための非発色性エチレン様不飽和单量体は形成される共重合体の物理的性質および/または化学的性質例えは溶解度、写真コロイド組成物の結合剤例えはゼラチンとの相容性、その可塑性、熱安定性等が好影響を受けるように選択することができる。

本発明に用いられるポリマー・カプラーは水可溶性のものでも、水不溶性のものでもよいが、その中でも特にポリマー・カプラー・ラテックスが好ましい。

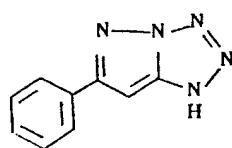
本発明にかかる代表的なマゼンタカプラーの具体例を示すが、これらによつて限定されるもので

- 20 -

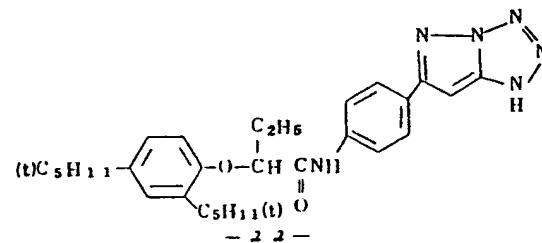
(4)



(5)

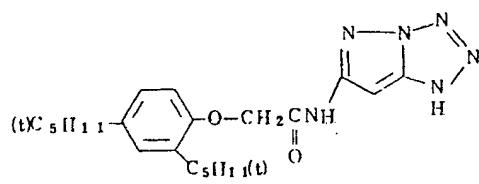


(6)

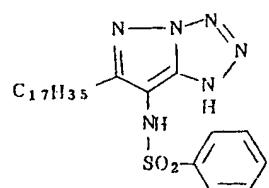


- 22 -

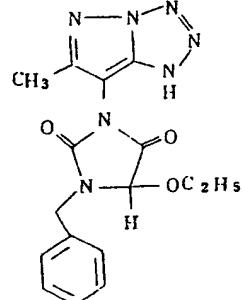
(7)



(8)



(9)



- 23 -

The chemical structure shows a central benzene ring substituted at the 2 and 4 positions with cyano groups ($\text{C}\equiv\text{N}$). Each cyano group is connected via a single bond to one nitrogen atom of a hydrazine group ($\text{N}-\text{NH}_2$). The other nitrogen atom of the hydrazine group is connected to the ring.

$$(t)C_5H_{11}-O-CH_2-CH_2-$$

- 34 -

The diagram shows three chemical structures. On the left, $C_5H_{11}(t)$ is shown as a tert-butyl group. In the center, $C_{10}H_{21}$ is shown as a long-chain alkyl group attached to a phenyl ring via a sulfur atom, forming a thioether linkage. On the right, OC_4H_9 is shown as a propyl ester group.

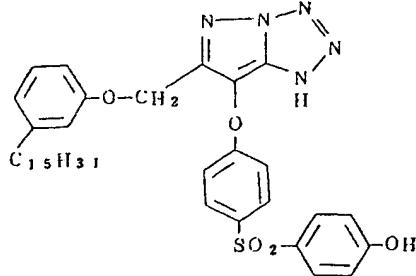
12

- 15 -

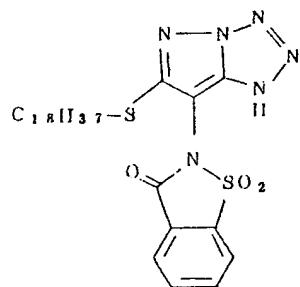
-313-

- 26 -

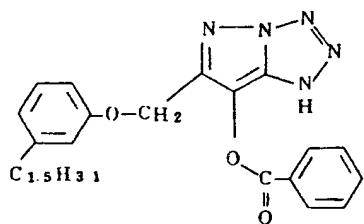
⑥



⑦



⑧

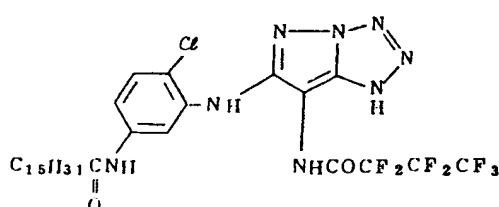


⑨



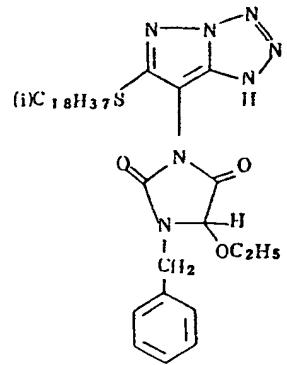
- 2 7 -

⑩

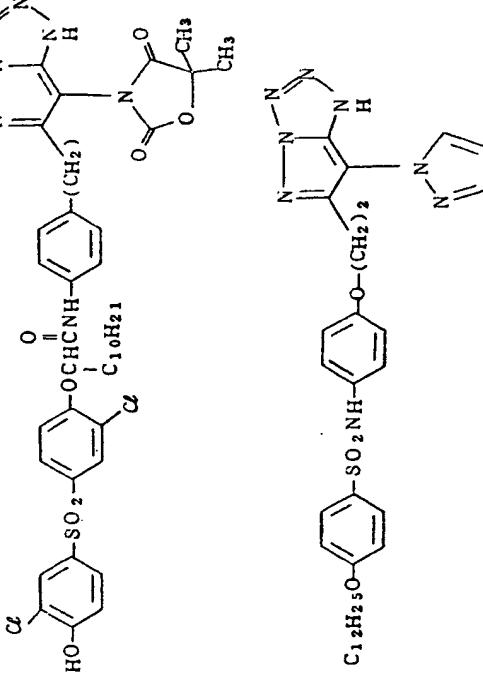


- 2 8 -

⑪



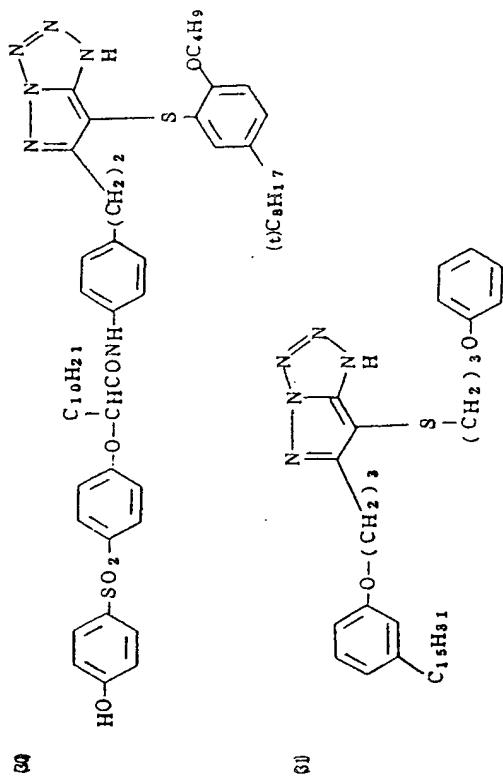
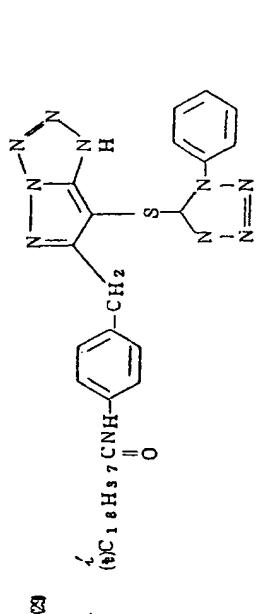
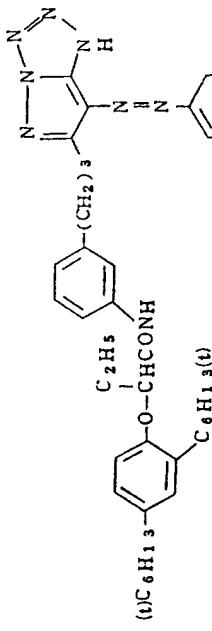
⑫



- 2 9 -

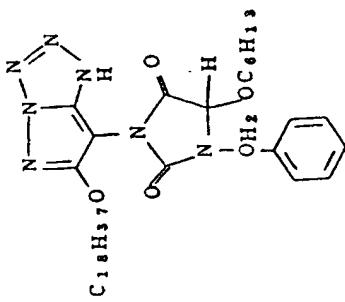
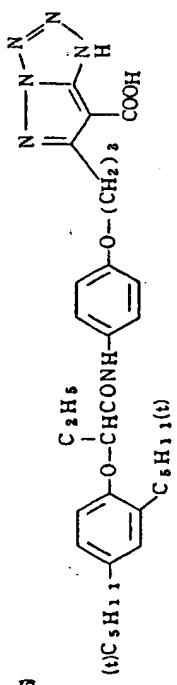
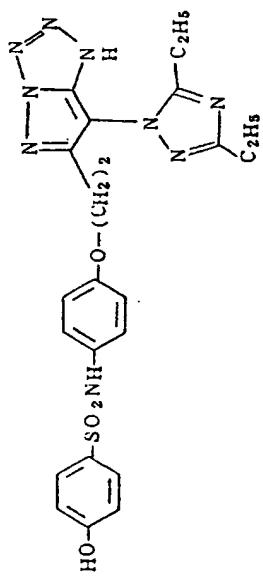
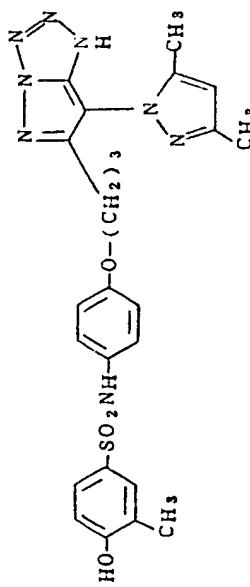
-314-

- 3 0 -



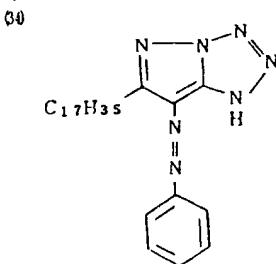
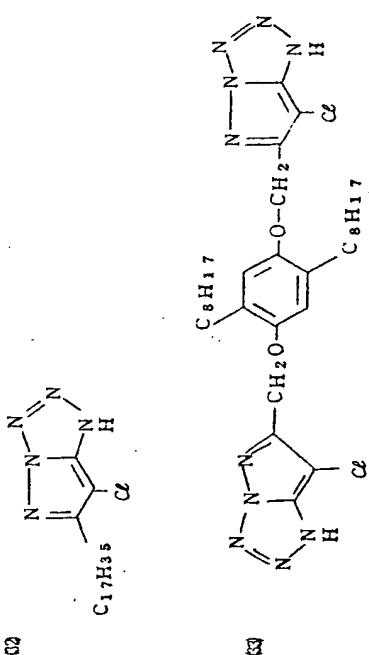
— 3 3 —

— 3 4 —

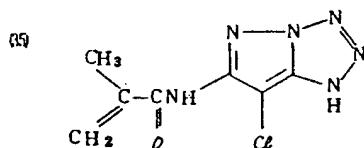


— 3 1 —

— 3 2 —

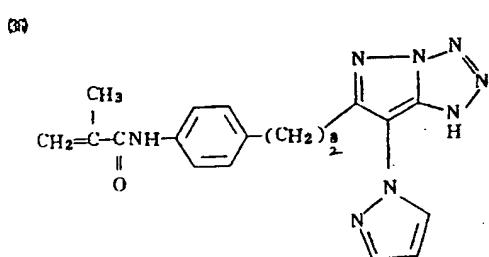


以下はポリマー・カプラー用单体として好ましい例である。

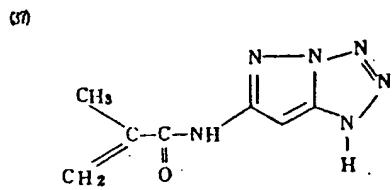
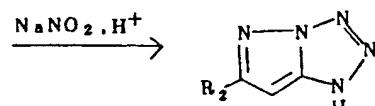
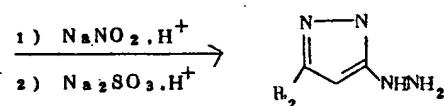
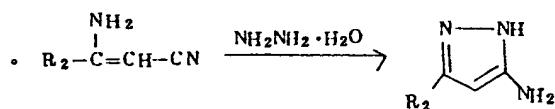


- 3 5 -

- 3 6 -



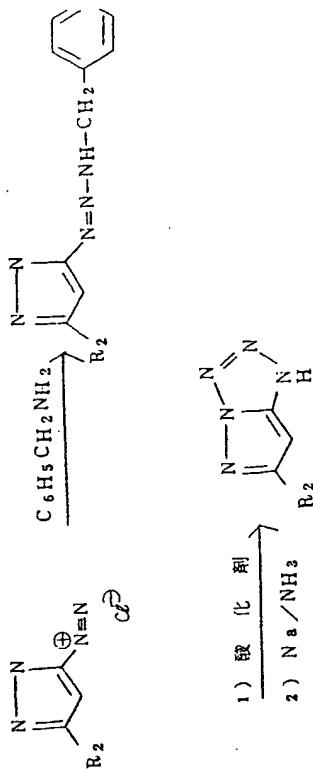
① 骨核の合成



本発明のカプラーは一般的に下記の方法で合成することができる。

- 3 7 -

- 3 8 -

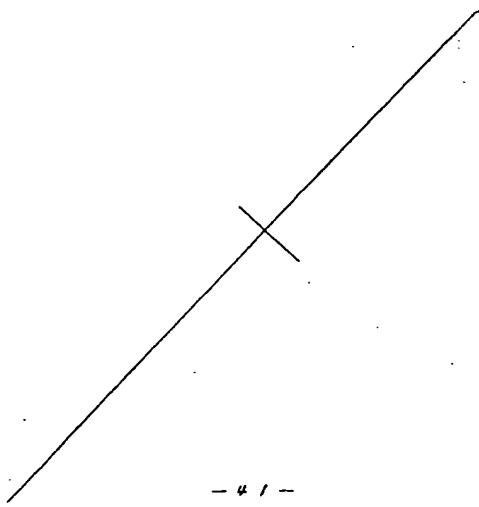


- 39 -

イルアミノ基、を表わす。)

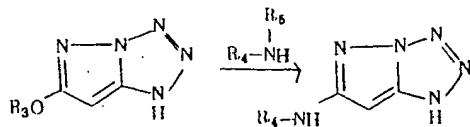
上記反応のうち基本骨核の合成については、
Angew. Chem. Int. Ed. Eng. 21 698
(1982年)、Chem. Ber., 89 2550 (1956年)を参考にして合成する事ができる。
置換基の合成については、公知の方法で合成することができる。

(2) ポリマー・カプラーの一般的合成法

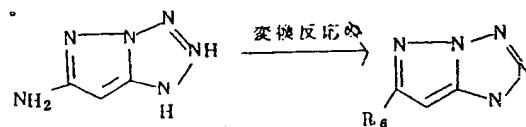


- 41 -

(R₂はアルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基を表わす。)



(R₃はアルキル基、アリール基を表わし、
R₄、R₅は水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基を表わす。)



(R₆は水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、ウレアド基、イミド基、スルファモイル基、アルコキシカルボニルアミノ基、カルバモ

- 40 -

ポリマー・カプラーの合成法については溶液重合および乳化重合があるが、まず溶液重合について
は米国特許3,451,820号、特開昭58-1
28745号に記載の方法で合成でき、一般式I
であらわされる部分を含む单體体カプラーと非活性
性エチレン類单量体(例えばアクリル酸、α-
クロロアクリル酸、メタアクリル酸のようないアル
アクリル酸またはそのアクリル酸から誘導される
エステルもしくはアミド(例えばアクリルアミド、
n-ブチルアクリルアミド、n-ブチルメタアクリ
レート、メチルメタアクリレート、エチルメタ
アクリレート、等))を適当な比率で、可溶性有
機溶媒(例えば、ジオキサン、メチルセルソルブ、
等)に溶解または混合し、適当な温度(30~1
00°位)で重合開始(物理的作用として、紫外
線、高エネルギー輻射等によるか化学的作用とし
てペーサルフエート、過酸化水素、ベンゾイルペ
オキシド、アゾビスアルキロニトリル等の開始
剤によるフリーラジカルの生成によつて開始)す
ることができる。重合反応終了後、有機溶媒への

- 42 -

押出、液縮、あるいは水への注加によつて重合体を単離することができる。また乳化重合法については米国特許3,370,952号に記載の方法で合成することができる。

(⑨) カップリング離脱基の一般的導入法

(1) 酸素原子を連結する方法

本発明の4当量母核カブラー、ノH-ピラゾロ[1,5-d] -テトラゾール型カブラーを実施例1に示すような方法で色素を形成させ、それを酸触媒の存在下で加水分解しケトン体とし、このケトン体をpd-炭素を触媒とする水素添加、Zn-酢酸による還元または水素化ホウ素ナトリウムによる還元で、ノヒドロキシノH-ピラゾロ[1,5-d] -テトラゾールを合成することが出来る。これを各種ハライドと反応させて目的とする酸素原子を連結したカブラーが合成できる。(米国特許3,926,631号、特開昭57-70817号参照)

(2) 硝素原子を連結する方法

硝素原子を連結する方法には大きく分けて3つ

- 43 -

7位にフェノキシ基を有する化合物もこの方法で合成することができる。

第3の方法は、6または10電子系芳香族窒素ヘテロ環を7位に導入する場合に有効な方法で、特公昭57-36577号に記載されているように前記第2の方法で合成したノ-ハロゲン体に対して2倍モル以上の6または10電子系芳香族窒素ヘテロ環を添加し50°~150°Cで無溶媒加熱するか、またはジメチルホルムアルデヒド、スルホランまたはヘキサメチルホスホトリアミド等非プロトトン性活性溶媒中、30°~150°で加熱することによつて7位に窒素原子で連結した芳香族窒素ヘテロ環基を導入することができる。

(3) イオウ原子を連結する方法

芳香族メルカブトまたはヘテロ環メルカブト基が7位に置換したカブラーは米国特許3,227,554号に記載の方法、すなわちアリールメルカブタン、ヘテロ環メルカブタンおよびその対応するジスルフィドをハロゲン化炭化水素系溶媒に溶

の方がある。第1の方法は、米国特許3,419,391号に記載されているように適当なニトロソ化剤でカップリング活性位をニトロソ化し、それを適当な方法で還元(例えば、pd-炭素等を触媒とする水素添加法、塩化第一スズ等を使用した化学還元法)し、ノアミノノH-ピラゾロ[1,5-d] -テトラゾールとして各種ハライドと反応させ、主としてアミド化合物は合成できる。

第2の方法は、米国特許3,725,067号に記載の方向、すなわち、適当なハロゲン化剤、例えば、塩化スルフリル、塩素ガス、臭素、N-クロロコハク酸イミド、N-ブロモコハク酸イミド等によつて7位をハロゲン化し、その後、特公昭56-45135号に記載の方法で塩素ヘテロ環を適当な塩基触媒、トリエチルアミン、水酸化ナトリウム、ザアザビシクロ[2,2,2]オクタノン、無水炭酸カリウム等の存在下で置換させ、7位に窒素原子で連結したカブラーを合成することができる。酸素原子で連結した化合物のうち、

- 44 -

解し、塩素または塩化スルフリルでスルフエニルクロリドとし非プロトトン性溶媒中に溶解した4当量ノH-ピラゾロ[1,5-d] -テトラゾール系カブラーに添加し合成することが出来る。アルキルメルカブト基を7位に導入する方法としては米国特許4,264,723号記載の方法、すなわちカブラーのカップリング活性位置にメルカブト基を導入し、このメルカブト基にハライドを作成させる方法とS-(アルキルチオ)イソチオ尿素塩酸塩(または臭素塩酸)によつて一工程で合成する方法とが有効である。

合成例1

ノH-6-メチルピラゾロ[1,5-d] -テトラゾール(例示カブラー(1))の合成

a) 中間体1 3-アミノ-5-メチルピラゾルの合成

3-アミノクロトニトリル(市販品、Aldrichカタログ)18.6gと80%抱水ヒドラジーノ21.6gを300mlのエタノール中で1.2時間加熱還流した。室温に戻した後減圧濃縮し、続い

- 45 -

- 46 -

て減圧蒸留(117°C/0.4mmHg)して3-アミノ-5-メチルピラゾール17.7gを得た。

b) カブラー(II)の合成 6-メチルピラゾロ[1,5-d]テトラゾールの合成

3-アミノ-5-メチルピラゾール0.979(1.0mmol)を水10mlと塩酸5mlの混液に浴かした。これに亜硝酸ナトリウム0.69g(1.0mmol)の水溶液(10ml)を0~5°Cで滴下し、さらに30分間そのままの温度でかくはんした。この溶液を、亜硝酸ナトリウム1.09gと水酸化ナトリウム0.49gを冷水40mlに懸濁させた中に加え、室温にもどるまでかくはんした。これに塩酸10mlを加えて、蒸気浴上で30分間加热した(~80°C)。減圧濃縮し、残渣をエタノールで抽出したのち減圧濃縮した。残渣を6N塩酸4mlに浴かし、亜硝酸ナトリウム0.69g(1.0mmol)の水溶液(10ml)を0~5°Cで滴下した。そのままの温度で1時間かくはんしてのち、中和した。この水溶液に20mlの酢酸エチルを加え、よく抽出し、酢酸エチル層を分離し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。溶液を減圧除去し、残留物をシリカゲルカラムクロマト(溶媒液: CHCl₃:メタノールニ/0:1)で精製し、無色粉末状のカブラー(II)を0.53g得た。

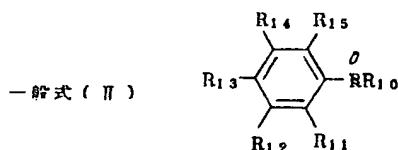
元素分析
理論値 H(4.09%), C(39.02%), N(56.89%)
実験値 H(4.11%), C(39.01%), N(56.83%)

合成例2

1H-7-クロロ-6-ヘプタデシルピラゾロ[1,5-d]テトラゾール(例示カブラー(II))の合成

3-オキソエイコサノニトリル3.1g(ステアロイルクロリドとナトリウムシアノメチリドより合成; J. Org. Chem. 25 736 (1960年参照))と80ml抱水ヒドラジン1.2gを15mlのエタノール中で合成例1と同様に加热還流し、3-アミノ-5-ヘプタデシルピラゾール

-48-



但し、R₁₀は水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基を表わし、R₁₁、R₁₂、R₁₃、R₁₄、R₁₅は各々水素原子、ヒドロキシ基、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アシルアミノ基を表わし、R₁₃はアルキル基、ヒドロキシ基、アリール基、アルコキシ基を表わす。またR₁₀とR₁₁は互いに閉環し、5員または6員の員環を形成してもよく、その時のR₁₂はヒドロキシ基、アルコキシ基を表わす。さらにまたR₁₀とR₁₁が閉環し、メチレンジオキシ環を形成してもよい。さらにまたR₁₃とR₁₄が閉環し、5員の炭化水素環を形成してもよく、その時のR₁₀はアルキル基、アリール基、ヘテロ環基を表わす。

を2.4g得た。

以下の骨核合成は、合成例1と同様に行ない1H-6-ヘプタデシルピラゾロ[1,5-d]テトラゾールを得ることが出来た。

1H-6-ヘプタデシルピラゾロ[1,5-d]テトラゾール1.75gを50mlの塩化メチレン-1-テトラヒドロフラン(1:1、容積)に溶解して、200mgのN-クロロスルシンイミドを添加した。室温で2時間搅拌した後、さらに50mlの塩化メチレンを添加し、飽和重セラ水、水で洗浄し、塩化メチレン層を濃縮し、無色の粉末を1.83g得た。

元素分析

理論値 H(9.50%), C(62.88%), N(18.34%)
実験値 H(9.56%), C(62.86%), N(18.33%)

本発明に用いられるマゼンタカブラーから形成されるマゼンタ色顔料は下記一般式で表わされる色素安定化剤と併用することによつて耐光堅牢性が向上する。

-49-

-50-

これらの化合物は、米国特許3,935,016号、同3,982,944号、同4,254,216号明細書、特開昭55-21,004号、同54-145,530号明細書、英國特許公開2,077,455号、同2,062,888号明細書、米国特許3,764,337号、同3,432,300号、同3,574,627号、同3,573,050号明細書、特開昭52-152225号、同53-20327号、同53-17,729号、同55-6321号明細書、英國特許1,347,556号、英國特許公開2,066,975号明細書、特公昭54-12,337号、同48-31,625号明細書、米国特許3,700,455号明細書に記載された化合物をも含む。

本発明に用いられる写真感光材料の写真乳剤層には本願カプラーの他に通常の色形成カプラー、すなわち着色現像処理において芳香族ノ基アミン現像塩（例えば、フェニレンジアミン誘導体や、アミノフェノール誘導体など）との酸化カップリ

- 51 -

応の生成物が無色であつて現像抑制剤を放出する無呈色DIRカップリング化合物を含んでもよい。

これらのカプラーの他にカップリング反応の生成物が無色であるような無呈色カプラー、カップリング反応により赤外吸収を有する色素を生成する赤外カプラー、カップリング反応により黒色色像を与える黒着色カプラー等を含んでもよい。

またこれらの他、粒状性、色再現性等の写真性能の改良を目的に特開昭57-11536号、同57-11537号に示されるようなカップリング成分を離脱するカプラーや特開昭57-138636号に示されるような着色現像主葉酸化体と酸化還元反応し得る基を離脱するカプラー等を使用することができる。

本発明のカプラーをハロゲン化銀乳剤層に導入するには公知の方法たとえば米国特許2,322,027号に記載の方法などが用いられる。たとえばフタール酸アルキルエステル（ジブチルフタレート、ジオクチルフタレートなど）、リン酸エステル（ジフェニルfosfate、トリフェニル

ングによつて発色しうる化合物を含んでもよい。例えは、マゼンタカプラーとして、5-ピラゾロンカプラー、ピラゾロベンツイミダゾールカプラー、シアノアセテルクマロンカプラー、開鎖アシルアセトニトリルカプラー等があり、イエローカプラーとして、アシルアセトアミドカプラー（例えはベンゾイルアセトアニリド類、ピバロイルアセトアニリド類）、等があり、シアンカプラーとして、ナフトールカプラー、およびフェノールカプラー、等がある。これらのカプラーは分子中にバラスト基とよばれる疎水基を有するか、ポリマー状で非拡散のものが望ましい。カプラーは銀イオンに對し2当量性あるいは2当量性のどちらでもよい。また英國特許2,083,640Aに示されるような現像により適度な拡散性を有する色素を生成するカプラーであつてもよい。また色補正の効果をもつカラードカプラー、あるいは現像にともなつて現像抑制剤を放出するカプラー（いわゆるDIRカプラー）であつてもよい。

またDIRカプラー以外にも、カップリング反

- 52 -

フォスフェート、トリクロジルfosfate、ジオクチルブチルfosfate）、クエン酸エステル（たとえばアセチルクエン酸トリブチル）、安息香酸エステル（たとえば安息香酸オクチル）、アルキルアミド（たとえばジエチルウリルアミド）、脂肪酸エステル類（たとえばジブトキシエチルサクシネット、ジオクチルアセレート）、トリメシン酸エステル類（たとえばトリメシン酸トリブチル）など、または沸点約30°C乃至150°Cの有機溶媒、たとえば酢酸エチル、酢酸ブチルのごとき低級アルキルアセテート、フロビオニ酸エチル、2級ブチルアルコール、メチルイソブチルケトン、2-エトキシエチルアセテート、メチルセロソルブアセテート等に溶解したのち、親水性コロイドに分散される。上記の高沸点有機溶媒と低沸点有機溶媒とを混合して用いてもよい。

また特公昭51-39853号、特開昭51-59943号に記載されている高分子による分散法も使用することができる。

カプラーがカルボン酸、スルファン酸のごとき

- 53 -

ミドエチルアニリン、4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-β-メトキシエチルアニリンなど)を用いることができる。

この他 L. F. A. Mason 著 Photographic Processing Chemistry (Focal Press 刊、1966年) の P 226~229、米国特許 2,193,015 号、同 2,592,364 号、特開昭 48-64933 号などに記載のものを用いてよい。

カラーフィルムはその他、アルカリ金属の亜硫酸塩、炭酸塩、ホウ酸塩、及びリン酸塩の如き pH 緩衝剤、臭化物、沃化物、及び有機カブリ防止剤の如き現像抑制剤ないし、カブリ防止剤などを含むことができる。又必要に応じて、硬水軟化剤、ヒドロキシルアミンの如き保恒剤、ベンジルアルコール、ジエチレングリコールの如き有機溶剤、ポリエチレングリコール、四級アンモニウム塩、アミン類の如き現像促進剤、色素形成カプラー、競争カプラー、ナトリウムボロンハイドライドの如きかぶらせ剤、ノーフエニル-3-ピラゾリド

- 59 -

る。エチレンジアミン四酢酸鉄(Ⅲ)錯塩は独立の膜白液においても、一浴膜白定着液においても有用である。

本発明に用いられるハロゲン化銀乳剤は、通常水溶性銀塩(例えば硝酸銀)溶液と水溶性ハロゲン塩(例えば臭化カリウム)溶液とをセラチンの如き水溶性高分子膠液の存在下で混合してつくられる。このハロゲン化銀としては、塩化銀、臭化銀のほかに、混合ハロゲン化銀、例えば塩臭化銀、沃化銀、塩沃臭化銀等を用いることができる。ハロゲン化銀粒子の平均粒子サイズ(球状または球に近似の粒子の場合は、粒子直径、立方体粒子の場合は、棱長を粒子サイズとし、投影面積にもとづく平均で表す)は、2μ以下が好ましいが、特に好ましいのは0.4μ以下である。粒子サイズ分布は狭くても広くてもいずれでもよい。

これらのハロゲン化銀粒子の形は立方晶形、八面体、その混合晶形等どれでもよい。

また平板状、特に直径/厚みが5以上、特に8以上との粒子が粒子の全投影面積の50%以上を占

の如き補助現像液、粘性付与剤、米国特許 4,083,723 号に記載のポリカルボン酸系キレート剤、西独公開(OL S) 2,622,950 号に記載の強化防止剤などを含んでもよい。

発色現像後の写真乳剤層は通常漂白処理される。漂白処理は、定着処理と同時に行われてもよいし、個別に行われてもよい。漂白剤としては、例えば鉄(Ⅲ)、コバルト(Ⅲ)、クロム(Ⅳ)、錫(Ⅱ)などの多価金属の化合物、過酸化、キノン類、ニトロソ化合物等が用いられる。例えば、フェリシアン化物、重クロム酸塩、鉄(Ⅲ)またはコバルト(Ⅲ)の有機錯塩、例えばエチレンジアミン四酢酸、ニトリロトリ酢酸、1,3-ジアミノ-2-プロパノール四酢酸などのアミノポリカルボン酸類あるいはクエン酸、酒石酸、リンゴ酸などの有機酸の錯塩;過硫酸塩、過マンガン酸塩;ニトロソフェノールなどを用いることができる。これらのうちフェリシアン化カリ、エチレンジアミン四酢酸鉄(Ⅲ)ナトリウム及びエチレンジアミン四酢酸鉄(Ⅲ)アンモニウムは特に有用である。

- 60 -

めている乳剤と併用することもできる。

又、別々に形成した2種以上のハロゲン化銀写真乳剤を混合してもよい。更に、ハロゲン化銀粒子の結晶構造は内部まで一様なものであつても、また内部と外部が異質の核状構造をしたものや、英國特許 635,841 号、米国特許 3,622,318 号に記載されているようを、いわゆるコンバージョン型のものであつてもよい。又、滑微を主として表面に形成する型のもの、粒子内部に形成する内部滑微型のもののいずれでもよい。これらの写真乳剤は Mees(ミース)著、"The Theory of Photographic Process" (ザ・セオリー・オブ・ホトグラフィック・プロセス)、MacMillan 社刊; P. Gafkides (ピー・グラフキデ)著、"Chimie Photographique" (シミー・ホトグラフィー)、Paul Montel 社刊(1957年)等の成書にも記載され、一般に認められている。P. Gafkides 著 Chimie et Physique Photographique (Paul Montel 社刊、

- 61 -

1967年)、G. F. Duffin 著

Photographic Emulsion Chemistry
(The Focal Press 刊、1966年)、V.
L. Zelikman et al著 Making and
Coating Photographic Emulsion
(The Focal Press 刊、1964年)など
に記載された方法を用いて調整することができる。
即ち、酸性法、中性法、アンモニア法等のいずれ
でもよく、又可溶性銀塩と可溶性ハロゲン塩を
反応させる形式としては、片側混合法、同時混合
法、それらの組合せなどのいずれを用いてもよい。

粒子を銀イオン過剰の下において形成させる方
法(いわゆる逆融合法)を用いることもできる。
同時混合法の一つの形式としてハロゲン化銀の生
成される液相中の pAg を一定に保つ方法、即ち、
いわゆるコントロールド・ダブルジエット法を用
いることもできる。

この方法によると、結晶形が規則的で粒子サイ
ズが均一に近いハロゲン化銀乳剤が得られる。

別々に形成した2種以上のハロゲン化銀乳剤を

- 63 -

ためには、前記Glafkides またはZelikman
らの著書あるいはH. Frieser編 "Die
Grundlagen der Photographischen
Prozesse mit Silberhalogeniden"
(Akademische Verlagsgesellschaft,
1968)に記載の方法を用いることができる。

本発明を用いて作られる感光材料の写真乳剤層
または他の親水性コロイド層には接着剤、荷電
防止、スペリ性改良、乳化分散、接着防止及び写
真特性改良(例えば、現像促進、硬化化、増感)
等種々の目的で、種々の界面活性剤を含んでもよ
い。

実施例1

本発明のカプラー(I)、および下記化学構造式A
で表わされる比較カプラー、それぞれ1.1ミリ
モルを10mlのエタノールに溶解し、この中にカ
ラー塊像主葉である $4-N-エチル-N-(2-メ
チルアニリン-1-硫酸塩)アミノ-2-メ
チルアニリン-1-硫酸塩を1.3mmol懸濁させ、
次に無水炭酸ナトリウム1.9mmolを5mlの$

- 64 -

混合して用いてもよい。

ハロゲン化銀粒子形成又は物理熟成の過程にお
いて、カドミウム塩、亜鉛塩、鉛塩、タリウム塩、
イリジウム塩又はその錯塩、ロジウム塩又はその
錯塩、鉄塩又は鉄錯塩などを、共存させててもよい。

乳剤は沈殿形成後あるいは物理熟成後に、通常
可溶性塩類を除去されるが、そのための手段とし
ては古くから知られたゼラチンをグル化させて行
うヌードル水洗法を用いてもよく、また多価アニ
オンより成る無機塩類、例えば硫酸ナトリウム、
アニオン性界面活性剤、アニオン性ポリマー(例
えばポリスチレンスルホン酸)、あるいはゼラチ
ン誘導体(例えば脂肪族アシル化ゼラチン、芳香
族アシル化ゼラチン、芳香族カルバモイル化ゼラ
チンなど)を利用して沈降法(フロキユレーション)
を用いてもよい。可溶性塩類除去の過程は省
略してもよい。

ハロゲン化銀乳剤は、化学増感を行わない、い
わゆる未後処(Primitive)乳剤を用いること
もできるが、通常は化学増感される。化学増感の

- 64 -

水に溶解した水溶液を添加し、室温で攪拌した。
この混合液の中に、過硫酸カリウム2.4mmol
を含む10mlの水溶液を徐々に滴下した。

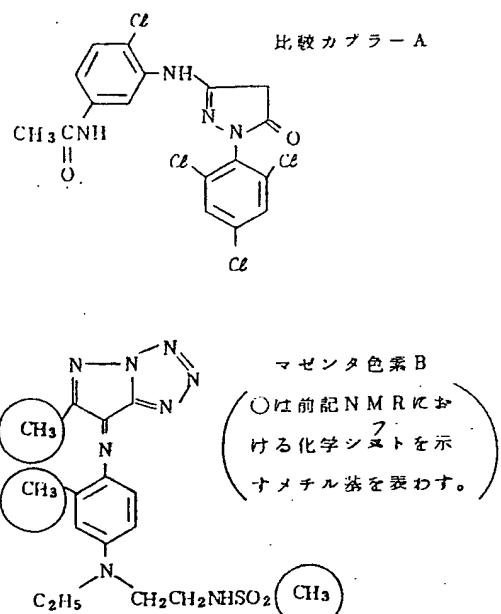
室温で1時間良く攪拌した後50mlの酢酸エチ
ルと30mlの水を加え抽出操作を行なつた。酢酸
エチル層を飽和食塩水でよく洗浄した後、溶媒を
除去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトで分離
した。溶離液はエチルエーテルで行なつた。本発
明カプラー(I)から得られたマゼンタ色のNMR
スペクトルは、重クロロホルム($COCl_3$)中、
以下の通りである。

δ (ppm) 8.73(d, 1H, $J=10\text{Hz}$),
6.50-6.80(m, 2H),
4.15(br, 1H), 3.24-
3.73(m, 6H), 2.93(s,
3H), 2.48(s, 3H), 2.
41(s, 3H), 0.81(br,
3H)

アンダーラインで示される3つのメチル基の吸
収は下記構造式Bを満足する。この色素はO.II状

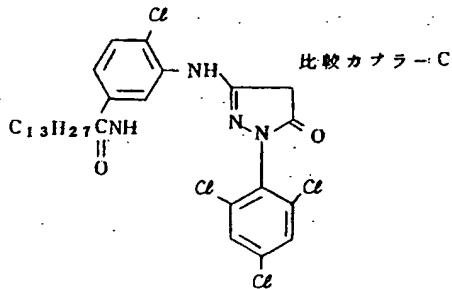
- 65 -

で結晶しなかつた。



- 67 -

塗布用助剤、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、硬膜剤：2-ヒドロキシ-4，6-ジクロロ-3-トリアジンを加え三酢酸セルロース支持体上に塗布した。さらにこの層の上に保護層としてゼラチン塗布液を塗布し(ゼラチン1g/m²)乾燥し、フィルムAとした。



一方、本発明のカプラー(3)を7.1g、使用し、上記フィルムAと同じようにしてそれぞれフィルムBを作成した。

同様にして本発明のカプラー(3)を8.1g使用し、疎感性塩臭化銀乳剤200gを用いた以外は上記フィルムAと同じようにしてフィルムCを作

マゼンタ色素Bと比較カプラーAから形成されたマゼンタ色素の酢酸エチル中の可視吸収スペクトルを第1図に示す。両者の吸収スペクトルの最高強度を1.0に規格化して比較した。

図1からわかるように本発明のカプラーから得られる色素は、比較カプラーAから形成される色素に比較し、λ_{max}の位置は長波長側にシフトしているが、400～430nm付近の副吸収がなく、長波長側の裾がシャープに切れており、カラー写真感光材料に使用した場合に色再現上有利であることがわかる。

実施例2

下記に示す比較カプラーC、13gにトリオクチルホスフエート15ml、酢酸エチル15mlを加えて溶解し、この溶液をジーベー-ブチルナフタレンスルホン酸ナトリウムを含む10%セラチン水溶液100gに加え、ホモナイザー乳化機を用いて攪拌乳化し、乳化物を得た。この乳化物を疎感性塩臭化銀乳剤(B:4.5モル%, C:5.5モル%)300g(銀13.5g含有)と混合し、

- 68 -

成じた。

上記フィルムA～Cを感光計で1000ルツクス/秒で照光し、次の処理液で処理した。

処理液

ベンジルアルコール	15ml
ジエチレントリアミンオキ酸	5g
KBr	0.4g
Na ₂ SO ₃	5g
Na ₂ CO ₃	30g
ヒドロキシアミン硫酸塩	2g
4-アミノ-3-メチル-N-	
エチル-N-β-(メタンス	
ルホンアミド)エチルアニリ	
ン3/H ₂ SO ₄ H ₂ O	4.5g
水で1000mlにする	pH 10.1
蛋白定着液	
チオ硫酸アンモニウム	
(70wt%)	150ml
Na ₂ SO ₃	5g
Na ₂ [Fe(EDTA)]	40g

- 69 -

EDTA

49

水で 1000 ml する pH 6.8

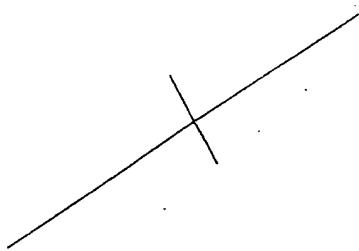
処理工程 溫 度 時 間

現像液 33° 3分30秒

漂白定着液 33° 1分30秒

水洗 28~35° 3分

処理した後の色素像濃度をマクベス濃度計ステータスAAフィルターにて測定した。また色素像の分光吸収スペクトルをも測定した。色素像のフィルム上の吸収も実施例1と同様、副吸収がなく長波長側の裾の切れたものであつた。発色特性について下表に掲げる。



- 71 -

本発明のカプラーは、従来のオーピラゾロン型カプラーに比べてより高い発色濃度を与え、化合物Btで代換される二当局カプラーは少ない塗布量で高い発色濃度を与えることがわかる。

また420 nm付近の副吸収が本発明のカプラーでは比較カプラーに比べて非常に低く、色再現の良いことを示している。

4. 図面の簡単な説明

第1図は色素の吸収スペクトルである。

A…実施例1のカプラーAから生成する色素の吸

収スペクトルである（比較例）

B…実施例1のカプラー(B)から生成する色素の吸

収スペクトルである。（本発明）

縦軸は吸収濃度（1に規格化してある）をあらわし、横軸は波長（nm）をあらわしている。

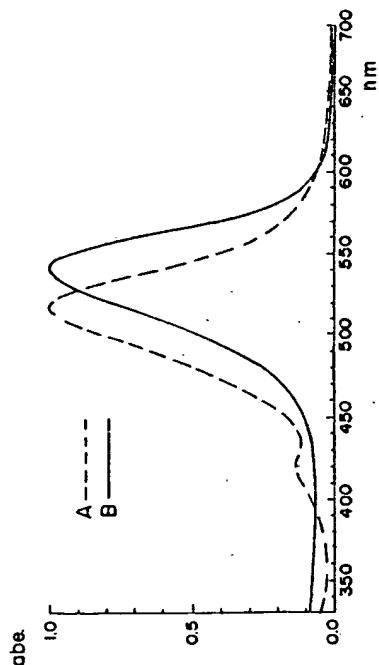
特許出願人 富士写真フィルム株式会社

フィルム	カ プ ラ ー	モル比 Ag/Cp	最大強度	副吸収(420 nm における吸収波長)	
				最大吸収波長	副吸収波長
A	比較カプラー(C)	6	2.64	536 nm	0.137
B	本発明のカプラー(3)	6	2.95	556 nm	0.051
C	*	4	3.36	554 nm	0.050

- 72 -

*最大吸収強度を1としたとき

第1図



- 73 -

手 続 補 正 書

昭和59年11月2日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示 昭和58年特願第142801号

2. 発明の名称 カラー画像形成方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 神奈川県南足柄市中沼210番地

名称(520)富士写真フィルム株式会社

代表者 大西實

連絡先 〒106 東京都港区西麻布2丁目26番30号

富士写真フィルム株式会社 東京本社

電話 (406) 2537



と補正する。

5. 第9頁/行目の

「ブチル」を
「ブタン」

と補正する。

6. 第9頁2行目の

「フェノキシ)ブチル」を
「フェノキシ)ブタン」

と補正する。

7. 第9頁/2行目の

「N,Nジブチ」を
「N,N-ジブチ」

と補正する。

8. 第11頁/6行目の

「ドデシル」を
「ドデカン」

と補正する。

9. 第11頁/7行目の

「フェニル」を
「ベンゼン」

4. 補正の対象 明細書の「発明の詳細な説明」の欄および図面

5. 補正の内容

(1) 明細書の「発明の詳細な説明」の欄の記載を以下のように補正する。

1. 第3頁/9行目の

「堅牢性の高く」を
「堅牢性が高く」

と補正する。

2. 第7頁2行目の

「カルボキシ基」を
「カルボキシル基」

と補正する。

3. 第7頁/8行目の

「ヘキシル」を
「ヘキサン」

と補正する。

4. 第8頁/8行目の

「ドデシル」を
「ドデカン」

— / —

と補正する。

10. 第11頁/2行目の

「ドデシル」を
「ドデシルオキシ」

と補正する。

11. 第11頁20行目の

「オクタデシル」を
「オクタデシルオキシ」

と補正する。

12. 第11頁2行目の

「オキシー」を
「フェノキシ」

と補正する。

13. 第11頁/0行目の

「フェノキシル基」を
「フェノキシ基」

と補正する。

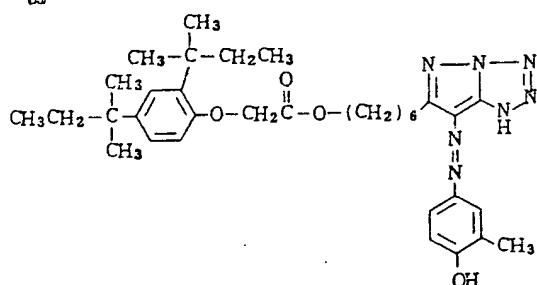
14. 第11頁3行目の

「スルフアモノイル」を
「スルフアモイル」

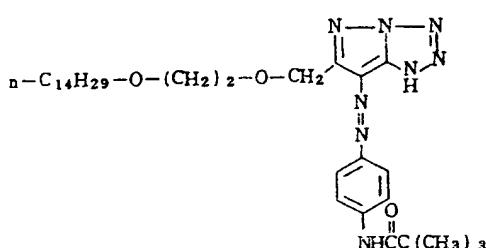
— 3 —

26 第36頁化合物64の構造式の後に、以下を
挿入する。

65

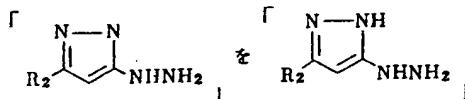


66



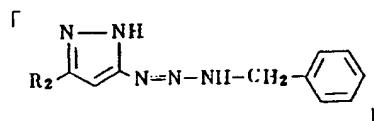
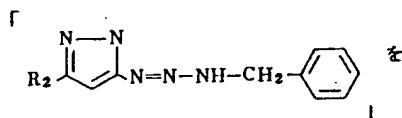
- 7 -

28 第38頁中段の化合物の構造式



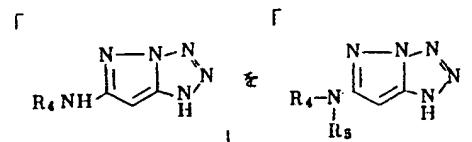
と補正する。

30 第39頁上段の化合物の構造式



と補正する。

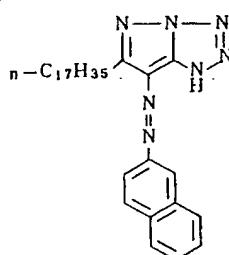
31 第40頁上段右の化合物の構造式



と補正する。

- 9 -

67



27 第36頁の化合物65の番号を
「68」

と補正する。

28 第37頁の化合物66および67の番号をそれ

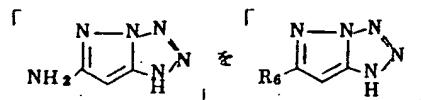
それ

「69」および「70」

と補正する。

- 8 -

32 第40頁下段左の化合物の構造式



と補正する。

33 第41頁3行目の

「21 698」を

「21 698」

と補正する。

34 第41頁6行目の

「89 255」を

「89 255」

と補正する。

35 第42頁6行目の

「一般式I」を

「一般式(I)」

と補正す。

36 第42頁7~8行目の

「アルアクリル酸」を

「α-アルキルアクリル酸」

- 10 -

と補正する。

37. 第42頁14~15行目の
「100°位」を
「100°C位」

と補正する。

38. 第43頁11行目の
「Pd」を
「Pd」

と補正する。

39. 第44頁4行目の
「pd」
「P.d」

と補正する。

40. 第44頁15行目の
「留葉ヘテロ」を
「含留葉ヘテロ」

と補正する。

41. 第44頁17行目の
「ザアザ」
「ジアザ」

- / -

と補正する。

42. 第46頁17行目の
「クロトノニトリル」を
「クロトノニトリル」

と補正する。

43. 第46頁18行目の
「ヒドラジーノ」を
「ヒドラジン」

と補正する。

44. 第48頁17行目の
「J.Org.Chem. 25 736」を
「J.Org.Chem., 25, 736」

と補正する。

45. 第50頁4行目の
「R₁₃」を

削除する。

51. 第52頁3行目の
「ベンツイミダゾール」を
「ベンズイミダゾール」

と補正する。

と補正する。

42. 第45頁3~4行目の
「芳香族留葉」を
「芳香族含留葉」

と補正する。

43. 第45頁8行目の
「芳香族留葉」を
「芳香族含留葉」

と補正する。

44. 第45頁9~10行目の
「アルデヒド」を
「アミド」

と補正する。

45. 第45頁11~12行目の
「150°で」を
「150°Cで」

と補正する。

46. 第46頁10行目の
「奥羅塩酸」を
「奥羅酸塩」

- / 2 -

52. 第58頁20行目の

「メタンスルホ」を
「メタンスルホン」

と補正する。

53. 第61頁19行目の
「直径/厚みが」を
「直径/厚みの比が」

と補正する。

54. 第63頁7行目の
「調整」を
「調製」

と補正する。

55. 第66頁10行目の
「COCl₂」を
「CDCl₃」

と補正する。

56. 第66頁12行目の
「δ(ppm)」を
「δ(ppm)」

と補正する。

- / 4 -

側基を有する場合には、アルカリ性水溶液として
親水性コロイド中に導入される。

本説明の感光材料を製造するために用いられるハロゲン化銀として臭化銀、沃臭化銀、沃塩臭化銀、塩臭化銀および塩化銀のいずれでもよい。好ましいハロゲン化銀は沃臭化銀である。

本説明に用いられる写真乳剤は、メチル色素類その他の上に分光増感されてよい。これらの増感色素は単独に用いてもよいが、それらの組合せを用いてもよく、増感色素の組合せは特に強色増感の目的でしばしば用いられる。増感色素とともに、それ自身分光増感作用をもたない色素あるいは可視光を実質的に吸収しない物質であつて、強色増感を示す物質を乳剤中に含んでもよい。

有用な増感色素、強色増感を示す色素の組合せ及び強色増感を示す物質はリサーチ・デスクロージャ(Research Disclosure)176巻17643(1978年12月発行)第23頁Nの1項に記載されている。

本発明の激光材料には親水性コロイド層にフイ

- 55 -

トロインダゾール類、トリアゾール類、ベンゾトリアゾール類、ベンズイミダゾール類（特にニトローまたはハロゲン置換体）；ヘテロ環メルカブト化合物類たとえばメルカブトチアゾール類、メルカブトベンゾチアゾール類、メルカブトベンズイミダゾール類、メルカブトチアジアゾール類、メルカブトテトラゾール類（特にノーフエニル- α -メルカバトテトラゾール）、メルカブトピリミジン類；カルボキシル基やスルホン基などの水溶性基を有する上記のヘテロ環メルカブト化合物類；チオケト化合物たとえばオキサゾリンチオン；アザインデン類たとえばテトラアザインデン類（特に4-ヒドロキシ置換（1, 3, 3a, 7）テトラアザインデン類）；ベンゼンチオスルホン酸類；ベンゼンスルフィン酸；などのようなカブリ防止剤または安定剤として知られた多くの化合物を加えることができる。

本発明の感光材料は色カブリ防止剤として、ハイドロキノン誘導体、アミノフェノール誘導体、没食子酸誘導体、アスコルビン酸誘導体などを含

- 57 -

ルター染料として、あるいはイラジエーション防止その他種々の目的で、水溶性染料を含有している。このような染料にはオキソノール染料、ヘミオキソノール染料、ステリル染料、メロシアニン染料、シアニン染料及びアゾ染料が含まれる。中でもオキソノール染料；ヘキオキソノール染料及びメロシアニン染料が有用である。

本発明の写真感光材料の写真乳剤層には感度上昇、コントラスト上昇、または現像促進の目的で、例えはポリアルキレンオキシドまたはそのエーテル、エステル、アミンなどの誘導体、チオエーテル化合物、チオモルフォリン類、四級アンモニウム塩化合物、ウレタン誘導体、炭素誘導体、イミダゾール誘導体、3-ピラゾリドン類等を含んでよい。

本発明に用いられる写真乳剤には、感光材料の製造工程、保存中あるいは写真処理中のカブリを防止、あるいは写真性能を安定化させる目的で、種々の化合物を含有させることができる。すなわちアゾール類たとえばベンゾチアゾリウム盐、ニ

- 56 -

有してもよい。

本発明を用いて作られる感光材料には親水性コロイド層に紫外線吸収剤を含んでよい。たとえばアリール基で置換されたベンゾトリアゾール化合物、4-チアソリドン化合物、ベンゾフエノン化合物、桂皮酸エステル化合物、ブタジエン化合物、ベンゾオキサゾール化合物、さらに紫外線吸収性のポリマーなどを用いることができる。これらの紫外線吸収剤は上記親水性コロイド層中に固定されてよい。

本発明に用いられるカラー現像液は、一般に、
発色現像主薬を含むアルカリ性水溶液から成る。
発色現像主薬は公知の一級芳香族アミン現像剤、
例えばフェニレンジアミン類(例えば4-アミノ
-N₂N-ジエチルアニリン、3-メチル-4-
アミノ-N₂N-ジエチルアニリン、4-アミノ
-N-エチル-N-β-ヒドロキシエチルアニリン、
3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-
β-ヒドロキシエチルアニリン、3-メチル-4-
アミノ-N-エチル-N-β-メタシスルホア

- 58 -

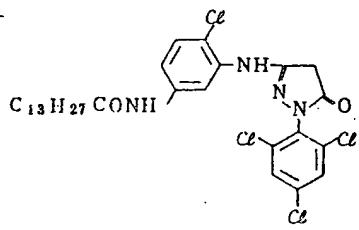
57. 第68頁5行目の

「図-1」を

「第1図」

と補正する。

58. 第69頁比較カプラーCの構造式を



と補正する。

(2) 図面を別紙のように補正する。

第一図

